



REC'D 01 AUG 2003

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 28 381.8
Anmeldetag: 25. Juni 2002
Anmelder/Inhaber: Degussa Dental GmbH,
Hanau/DE
Bezeichnung: Opaleszierende Glaskeramik
IPC: C 03 C 10/00

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 10. Juli 2003
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident
Im Auftrag

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Agurks

Degussa Dental GmbH
Rodenbacher Chaussee 4

D-63457 Hanau

Beschreibung

5

Opaleszierende Glaskeramik

Die Erfindung bezieht sich auf eine opaleszierende Glaskeramik, insbesondere eine opaleszierende Glaskeramik als Dentalmaterial oder als Zusatz zu oder Bestandteil von Dentalmaterial, umfassend zumindest die Komponenten SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 , Na_2O , K_2O , CaO sowie Me(IV)O_2 . Ferner bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung einer opaleszierenden Glaskeramik sowie auf die Verwendung einer solchen.

Opaleszierende Gläser sind beispielsweise aus der EP 0 622 342 B1 bekannt. In der EP 0 622 342 B1 wird ein opaleszierendes Glas auf der Basis von $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{CeO}_2$ offenbart. Die dort angegebenen linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK) sind entweder viel zu hoch (Beispiele 5, 15, 26, 27 mit $\text{WAK} \geq 15,1$) oder viel zu niedrig ($\text{WAK} \leq 10,8$). Um für die bevorzugte Verwendung des Materials als Verblendkeramik für metallische Zahnrestorationen in reiner Form einsetzbar zu sein. Für die Verblendung gängiger Legierungen ist ein Verschneiden mit weiteren Gläsern notwendig.

Außerdem haben Versuche ergeben, dass die aus EP 0 622 342 B1 bekannten Glaskeramiken zu trüb sind, so dass eine gute Ästhetik nicht gewährleistet ist. Insgesamt zeigen die aus EP 0 622 342 B1 bekannten opaleszierenden Glaskeramiken zu schwache und nur geringe brennstabile Opaleszenz, eine zu hohe Opazität und weisen keine Fluoreszenz auf.

Davon ausgehend liegt der Erfindung die Aufgabe zu Grunde, eine opaleszierende Glaske-
ramik, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung zur Verfügung zu stel-
len, dass eine verbesserte Opaleszenz bei gleichzeitig verbesserter Transparenz, eine auf
andere Materialien abgestimmte Brenntemperatur und Wärmedehnung sowie Fluoreszenz
aufweist.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß u. a. dadurch gelöst, dass die opaleszierende Glaske-
ramik ZrO_2 und TiO_2 frei oder im Wesentlichen von ZrO_2 und TiO_2 frei ist, dass die Glas-
keramik einen Me(II)O -Gehalt von weniger als in etwa 4 Gew.-% aufweist und dass der
Me(IV) O_2 -Gehalt in etwa 0,5 bis in etwa 3 Gew.-% beträgt. In bevorzugter Weise ist vor-
gesehen, dass sich der Me(IV) O_2 - Gehalt aus in etwa 0 – 1 Gew.-% CeO_2 und in etwa 0 –
2,5 Gew.-% SnO_2 zusammensetzt.

Insbesondere beträgt der Me (II)O-Gehalt vorzugsweise 2 – 3,5 Gew.-%, insbesondere 2,5
– 3 Gew.-%.

Eine bevorzugte Zusammensetzung enthält die folgenden Komponenten:

Komponente	Gew. %
SiO_2	in etwa 55 – 62
Al_2O_3	in etwa 13 – 17
B_2O_3	in etwa 0 – 2
P_2O_5	in etwa 1,5 – 3
Li_2O	in etwa 0 – 2
Na_2O	in etwa 7 – 12
K_2O	in etwa 8 – 12
MgO	in etwa 0 – 2
CaO	in etwa 1 – 4
BaO	in etwa 0 – 2
Tb_2O_3	in etwa 0 – 3
Me(IV)O_2	in etwa 0,5 – 3

wobei die angegebene Menge Me(IV)O_2 aus 0 – 1 Gew.% CeO_2 und 0 – 2,5 Gew.% SnO_2 gebildet ist.

Eine weitere bevorzugte Glaskeramik zeichnet sich durch folgende Komponenten aus:

5

Komponente	Gew. %
SiO_2	in etwa 57 - 59
Al_2O_3	in etwa 14 – 15
B_2O_3	in etwa 0 - 1
P_2O_5	in etwa 2 – 2,5
Li_2O	in etwa 0 - 1
Na_2O	in etwa 9 - 11
K_2O	in etwa 9 - 11
CaO	in etwa 2 - 3
Tb_2O_3	in etwa 0 – 2,5
SnO_2	in etwa 1 - 2
CeO_2	in etwa 0,1 – 0,5

Erfindungsgemäß wird eine verbesserte Opaleszenz durch Entmischungen der Gläser auf Grund von P_2O_5 – und SnO_2 – Gehalten erreicht. Der Wärmeausdehnungskoeffizient (WAK) der erfindungsgemäßen Keramik liegt im Bereich von $9,0 - 13,5 \times 10^{-6}/\text{K}$ und kann über den K_2O -Gehalt gesteuert werden.

10

Durch zusätzliches Einschmelzen von CeO_2 und/oder Tb_2O_3 kann erreicht werden, dass die Glaskeramik fluoresziert, eine für Dentalkeramik wünschenswerte Eigenschaft. Durch eine Kombination beider Oxide wird eine starke, neutrale Fluoreszenz erreicht.

15

Des Weiteren ist zu erwähnen, dass die anwendungstechnisch Brenntemperatur der Keramik über den Anteil an B_2O_3 , Li_2O und Na_2O gesteuert und den gewünschten Werten angepasst werden kann. Die anwendungstechnisch relevante Brenntemperatur der erfindungsgemäßen Keramiken liegt im Bereich von 870 bis 970 °C.

20

Insgesamt wird eine Glaskeramik zur Verfügung gestellt, die bezüglich ästhetischer Verblendkeramik sämtlichen Anforderungen genügt.

5 Ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Glaskeramik zeichnet sich durch folgende Verfahrensschritte aus:

- 1.) Einwaage der Komponenten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6;
- 2.) Mischen des Gemenges vorzugsweise in einem Rhönradmischer;
- 10 3.) Schmelzen des Gemenges in einem vorzugsweise gasbeheizten Ofen wie Tropftiegelofen bei ca. 1500 °C;
- 4.) Abschrecken der aus dem Ofen heraustretenden Schmelze in einem Wasserbad und anschließendes Trocknen;
- 5.) kurzzeitiges Mahlen der so erhaltenen Fritte in einer Mühle (z.B. Kugelmühle);
- 15 6.) Tempern der Fritte;
- 7.) Einfüllen der Fritte nach Trocknung in eine Mühle wie Kugelmühle und Mahlen mit vorzugsweise ca. 10000 Umdrehungen;
- 8.) Sieben der gemahlenen Fritte durch ein Sieb, wobei der Siebdurchgang das Endprodukt bildet.

20

Vorzugsweise wird das Tempern der Fritte auf folgende Weise durchgeführt:

- a. Aufschichten der gemahlenen Fritte auf quarzbeschichtete Schamottplatten.
- b. Einstellen dieser Platten in einen auf ca. 960 °C aufgeheizten Ofen (z.B. Elektroofen),
- 25 c. Entnahme der Platten aus dem Ofen nach ca. 40 Minuten,
- d. Abschrecken der zusammengeschmolzenen Frittekuchen in einem Wasserbad.

30

Die gemahlene Fritte wird bevorzugt durch ein Sieb mit einer Maschenweite M im Bereich von $80 \mu\text{m} \leq M \leq 120 \mu\text{m}$ vorzugsweise $M = 100 \mu\text{m}$ gesiebt.

Im Unterschied zu der aus EP 0 622 342 B1 bekannten Glaskeramik kommt die erfindungsgemäße Glaskeramik ohne ZrO_2 und TiO_2 aus und der Me (II)O-Gehalt bleibt unter-

halb von 3 Gew.%. Durch Einschmelzung von CeO_2 und Tb_2O_3 hat die erfindungsgemäße Opalkeramik außerdem Fluoreszenz. Ferner kann die Brenntemperatur an den gewünschten Anwendungszweck angepasst werden. Durch gezielte Leucit-Kristallisation lässt sich bei der erfindungsgemäßen Keramik die Wärmedehnung so einstellen, dass sie insbesondere zur Verblendung metallischer Gerüstwerkstoffe einsetzbar ist.

Weitere Einzelheiten, Vorteile und Merkmale der Erfindung ergeben sich nicht nur aus den Ansprüchen, den diesen zu entnehmenden Merkmalen –für sich und/oder in Kombination-, sondern auch aus den der nachfolgenden Beschreibung zu entnehmenden bevorzugten Ausführungsbeispielen.

Die Erfindung wird anhand der nachstehenden Beispiele erläutert, wobei die beispielhaften Ausführungen 1, 2, 8 bis 21 als bevorzugt und Beispiel Nr. 13 als besonders bevorzugt zu bezeichnen sind. Die Zusammensetzungen der Opalkeramik sind der Tabelle I auf den Seiten 6 und 7 zu entnehmen.

Tabelle I. (Spalten 1 – 12)

Probe	Ivo.15	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Gewichts %													
SiO ₂	55,34	59,78	59,05	60,01	58,03	56,22	59,83	55,53	58,44	58,93	58,02	59,08	58,72
Al ₂ O ₃	16,09	14,52	14,63	16,45	15,91	16,83	16,4	14,71	14,23	14,44	14,34	14,48	14,78
B ₂ O ₃	0,22	0,44	0,44			1,09	1,07	2,23	0,44		1,1		
P ₂ O ₅	2,59	2,32	2,42	2,33	2,38	2,06	1,4	2,46	2,44	2,43	2,43	2,43	2,44
Li ₂ O				1,28	1,31	1,1	1,29	0,45					
Na ₂ O	9,08	9,36	9,3	4,44	6,39	5,91	6	9,97	9,84	10,01	10,01	10,04	9,13
K ₂ O	11,88	9,09	9,23	13,49	12,96	13,11	12,86	10	9,63	9,21	9,15	9,24	10,19
MgO													
CaO	2,6	2,97	2,95	0,09	1,3	1,91	0,09	2,88	2,98	2,97	2,97	2,97	2,97
BaO													
Tb ₂ O ₃													
SnO ₂		1,52	0,88	0,85	0,86	0,87		1,45	0,89	0,88	0,88	1,43	1,44
CeO ₂			1,1	1,06	0,86	0,87	1,07	0,33	1,11	1,1	1,1	0,33	0,33
ZrO ₂	1,9												
TiO ₂	0,3												
errechneter Wärmeausdehnungskoeff. ($\alpha \times 10^{\text{exp. -6/K}}$)													
	10,73	9,91	9,98	9,64	10,53	10,23	9,96	10,58	10,35	10,31	10,02	10,32	10,28
anwendungstechnisch relevante Brenntemperatur in °C													
	960	940	940	980	920	940	940	870	920	940	920	940	950
Temperatur der Glasfritte (Min. / °C)													
	60/950	30/950	30/950		30/950		30/950	30/890	30/930	30/960	30/940	60/950	40/960
gemessener WAK													
	n.b.	n.b.	9,71		n.b.		17	n.b.	12,01	n.b.	n.b.	11,08	12,8
optische Werte													
L*	69,7	77,1	76,6		trüb		81,4	65,8	79,8	80,5	80,9	81	79
transp.													
b*tra.-	26,5	31,6	32,8				9,4	27,4	25,6	29,3	34,9	30,3	32,9
b*ref.													

Tabelle I (Spalten 13 – 22)

Probe	13	13	Zr/Ti	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Gewichts %												
SiO ₂	58,48	58,48	57,19	58,97	58,1	57,19	57,67	57,86	57,86	57,86	58,22	58,22
Al ₂ O ₃	14,61	14,61	14,31	14,66	14,51	14,31	14,41	14,43	14,43	14,43	14,62	14,7
B ₂ O ₃												
P ₂ O ₅	2,44	2,44	2,44	2,04	2,85	2,44	2,44	2,44	2,44	2,44	2,46	2,51
Li ₂ O												0,67
Na ₂ O	9,9	9,9	9,85	9,91	9,88	9,85	9,86	9,87	9,87	9,87	9,19	9,21
K ₂ O	9,93	9,93	9,79	9,8	10,03	9,79	9,85	9,86	9,86	9,86	10,94	10,1
MgO												1,43
CaO	2,86	2,86	2,67	2,86	2,86	2,67	2,67	2,67	2,67	2,67	2,83	0,07
BaO												1,3
Tb ₂ O ₃							1,99	1,99	1,99	1,99		
SnO ₂	1,44		1,44	1,44	1,44	1,77	0,88	0,44			1,42	1,45
CeO ₂	0,33		0,33	0,33	0,33		0,22	0,44	0,44	0,88	0,33	0,33
ZrO ₂		1,22										
TiO ₂		0,55										
errechneter Wärmeausdehnungskoeff. (Alpha x 10exp.-6/K)												
	10,49	10,45	10,52	10,41	10,56	10,52	10,54	10,54	10,54	10,54	10,55	10,44
anwendungstechnisch relevante Brenntemperatur												
in °C												
	950	950	950	950	950	950	950	950	950	950	950	930
Temperatur der Glasfritte (Min./°C)												
	40/960	40/960	40/960	40/960	40/960	40/960	40/960	40/960	40/960	40/960	40/960	40/940
gemessener WAK												
	12,6	10,59	11,6	11,24	11,08	10,53	n.b.	n.b.	n.b.	12,34	13,23	n.b.
optische Werte												
L*	80	78,9	80,3	83,3	78,1	82,6	79,5	80,2	75,2	76	71,3	
transp.												
b*tra.-	32,9	33,6	27,6	24,4	36,1	28,5	32,5	31	33,2	33,8	15,2	
b*ref.												

Die Beispiele zeigen auch, dass der Wärmeausdehnungskoeffizient der erfindungsgemäßen Glaskeramik steuerbar ist. So kann ein Wärmeausdehnungskoeffizient (im Folgenden WAK genannt) im Bereich von $9,0$ bis $13,5 \times 10^{-6} / \text{K}$ eingestellt werden. Im Vergleich zu den aus EP 0 622 342 B1 bekannten Keramiken, die entweder einen zu geringen (WAK $\leq 11 \times 10^{-6} / \text{K}$) oder einen zu hohen (WAK $\geq 16 \times 10^{-6} / \text{K}$) aufweisen, kann die erfindungsgemäße Glaskeramik in den im Dentalbereich besonders wichtigen WAK-Bereich von $12,0$ bis $13,0 \times 10^{-6} / \text{K}$ für Verblendkeramiken eingestellt werden.

Versuche haben gezeigt, dass der SnO_2 – und/oder CeO_2 – Gehalt geeignet ist, die Kristallisation geringer Mengen an Leucit anzuregen, die für die Anhebung des WAK notwendig ist.

Ein Vergleich der Probe 13 mit 1,44% SnO_2 mit einer Probe, in welcher entsprechend den Ansprüchen aus EP 0 622 342 B1 das SnO_2 durch ZrO_2 und TiO_2 ausgetauscht wurde (Probe „13 Zr/Ti“ in Tabelle), zeigt deutlich, dass bei letzterer Probe der WAK bei Annahme eines homogenen Glases ungefähr dem rechnerisch ermittelten Wert entspricht, was als Fehlen einer Leucit-Kristallisation gedeutet werden kann.

Die Beispiele zeigen, dass der WAK bei der erfindungsgemäßen Glaskeramik bei ausreichendem Al_2O_3 - Gehalt über den K_2O – Gehalt gesteuert werden kann. Diese Eigenschaft zeigen insbesondere die Beispiele 11 bis 14 und 21. Die Beispiele 15 und 16 zeigen, dass auch der P_2O_5 – Gehalt, der das Maß der Phasentrennung des Glases bestimmt, Einfluß hat.

Wie bereits erwähnt, kann durch zusätzliches Einschmelzen von CeO_2 und/oder Tb_2O_3 erreicht werden, dass die Glaskeramik fluoresziert. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Einschmelzung von lediglich CeO_2 zu schwach bläulicher Fluoreszenz und von Tb_2O_3 zu einer stärkeren, aber für natürliche Zähne untypisch gelben Fluoreszenz führt. Nur mit einer Kombination beider Oxide wird eine starke, neutrale Fluoreszenz erreicht, wie dies die Beispiele 17 bis 20 zeigen. Die Beispiele 19 und 20 sind für die Fluoreszenz optimal.

Die Brenntemperatur der Glaskeramik kann über den Anteil an B_2O_3 , Li_2O und Na_2O gesteuert und dem gewünschten Wert angepasst werden, wie dies die Proben 10 und 12 zei-

gen. Die anwendungstechnisch relevanten Brenntemperaturen der erfindungsgemäßen Glaskeramiken liegen im Bereich von 870 °C bis 970 °C.

Die Probe 13 hat sämtliche bevorzugten Eigenschaften. Die Brenntemperatur und der WAK sind ideal und gleichzeitig sind die optischen Werte mit einer Transparenz von L^* (Transparenz) = 80 und einem $\Delta b^* = 32,9$ sehr gut. Im Vergleich dazu hat die gemäß EP 0 622 342 B1 nachvollzogene Keramik (Ivo. 15), nur ein Δb^* von 26,5 bei einer Transparenz von L^* (transp.) = 69,7.

Es ist zu erwähnen, dass die chemische Beständigkeit und Biegefestigkeit der dargestellten Beispiele die Forderungen der maßgeblichen Normen für Dentalkeramiken (ISO 9693) erfüllen.

Die beispielhaften Ausführungen 13, 15 und 16 zeigen den Einfluss des P_2O_5 – Gehaltes. Beispiel 13 mit einem P_2O_5 -Gehalt von 2,44 Gew.% wird als optimal angesehen, während bei dem Beispiel 15 mit einem P_2O_5 -Gehalt von 2,04 Gew.% die Transparenz auf Kosten der Opaleszenz erhöht ist und bei Beispiel 16 mit einem P_2O_5 -Gehalt von 2,85 Gew.% eine erhöhte Opaleszenz bei verminderter Transparenz festzustellen ist.

Die Tabelle zeigt auch Ausführungen, nämlich die Beispiele 3,4,5,6, 7 und 22, deren Zusammensetzungen außerhalb des beanspruchten Bereichs liegen. Dabei haben die Beispiele 3 bis 5 einen zu hohen K_2O –Gehalt und Beispiel Nr. 3 zusätzlich zu wenig CaO . Es hat sich gezeigt, dass diese beispielhaften Ausführungen schon im ungetemperten Zustand – vermutlich wegen zu starker Leucitkritallisation – zu trübe sind. Beispiel Nr. 6 ist trotz hohem Leucitgehaltes zwar transparent, da es wegen eines P_2O_5 –Gehalts von unter 1,5 Gew.% nur geringe Neigung zur Entmischung hat, ist ihre Opaleszenz aber zu gering. Bei Beispiel Nr. 7 führt ein zu hoher B_2O_3 -Gehalt zu einer zu starken Trübung und bei Beispiel Nr. 22 wurde CaO durch MgO und BaO ersetzt, was zu einer verminderten Opaleszenz führt.

Die erfindungsgemäßen Glaskeramiken wurden gemäß folgendem Herstellungsverfahren hergestellt:

1. Einwaage der Rohstoffe gemäß Angabe in Tabelle 1.
2. Mischen des Gemenges in einem Rhönradmischer.
3. Schmelzen des Gemenges in einem gasbeheizten Tropftiegelofen bei ca. 1500 °C.
- 5 4. Abschrecken der aus dem Ofen herauslaufenden Schmelze in einem Wasserbad.
5. Trocknen der Schmelze.
6. Kurzzeitige Mahlung der so erhaltenen Fritte in einer Kugelmühle.
7. Tempern der Fritte auf folgende Weise:
 - Aufschichten der gemahlenen Fritte auf quarzbeschichtete Schamottplatten
 - 10 - Einstellen dieser Platten in einen auf 960 °C aufgeheizten Elektroofen
 - Entnahme der Platten nach ca. 40 Minuten aus dem Ofen
 - Abschrecken des zusammengeschmolzenen Frittekuchen im Wasserbad
8. Einfüllen der Fritte nach Trocknung in die Kugelmühle und Mahlen mit vorzugsweise ca. 10000
- 15 Umdrehungen.
9. Sieben der gemahlenen Fritte durch ein Sieb mit vorzugsweise 100 µm Maschenweite.

Zur Messung von Opaleszenz und Transparenz der Opalkeramik ist anzumerken, dass 3 Gramm der pulverförmigen Opalkeramik in einer Presse zu einer Ronde verdichtet wurden und diese bei der Anwendungstemperatur wie im Beispiel 13 von 950 °C in einem zahn-
 20 technischen Vacuumbrennofen zusammengesintert wurde. Diese so erhaltene Ronde hat eine Dicke von ca. 2,5 mm. Im Falle der Opaleszenz erscheinen diese Ronden bei Durchsicht orange-gelb, da vorrangig das nicht gestreute langwellige Licht ins Auge fällt. Bei Aufsicht gegen einen dunklen Hintergrund hingegen erscheint die Ronde bläulich, da in
 25 diesem Fall das stärker gestreute, kurzwellige Licht gesehen wird.

Dieses Phänomen lässt sich mit einem Spektralphotometer quantitativ bestimmen. Hierzu werden im Photometer beispielsweise der Firma Minolta (CM-3610d) die L^* , a^* , b^* -Werte in Transmission und in Reflexion auf schwarzem Grund gemessen, wobei ein 2°-
 30 Beobachter und Normlicht D65 vorausgesetzt werden. Im L^* , a^* , b^* -Farbsystem steht ein positiver b^* -Wert für den Gelbanteil des Lichtes, ein negativer b^* -Wert hingegen für seinen Blauanteil. Je höher der absolute Betrag, desto intensiver die Farbe.

Die opaleszierenden Ronden ergeben folglich bei Transmission positive- und bei Reflexion negative b^* -Werte. Je mehr die beiden b^* -Werte voneinander abweichen, desto stärker ist die Opaleszenz.

5

Der in Transmission gemessene L^* -Wert kann darüberhinaus als Maß für die Transparenz der Ronde verwendet werden.

10

Ästhetisch befriedigende Resultate bei Zahnrestorationen werden mit Opalkeramiken erreicht, deren Ronden ein Δb^* von mindestens 25 und L^* (transm.) von mindestens 75 aufweisen.

5 PatentansprücheOpaleszierende Glaskeramik

10

1. Opaleszierende Glaskeramik, insbesondere eine opaleszierende Glaskeramik als Dentalmaterial oder als Zusatz zu oder Bestandteil von Dentalmaterial, umfassend zumindest die Komponenten SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 , Na_2O , K_2O , CaO sowie Me(IV)O_2 ,

15

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

dass die opaleszierende Keramik ZrO_2 und TiO_2 frei oder im Wesentlichen von ZrO_2 und TiO_2 frei ist, dass die Glaskeramik einen Me(II)O -Gehalt von weniger als in etwa 4 Gew.-% aufweist und dass der Me(IV)O_2 - Gehalt 0,5 bis 3 Gew.-% beträgt.

20

2. Opaleszierende Glaskeramik nach Anspruch 1,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

dass sich Me(IV)O_2 aus in etwa 0 – 1 Gew.-% CeO_2 und in etwa 0 – 2,5 Gew.-% SnO_2 zusammensetzt.

25

3. Opaleszierende Glaskeramik nach Anspruch 1,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

dass der Me (II)O -Gehalt vorzugsweise 2 – 3,5 Gew.-%, insbesondere 2,5 – 3 Gew.-% beträgt.

30

4. Opaleszierende Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Glaskeramik folgende Komponenten enthält:

Komponente	Gew. %
SiO ₂	in etwa 55 – 62
Al ₂ O ₃	in etwa 13 – 17
B ₂ O ₃	in etwa 0 – 2
P ₂ O ₅	in etwa 1,5 – 3
Li ₂ O	in etwa 0 – 2
Na ₂ O	in etwa 7 – 12
K ₂ O	in etwa 8 – 12
MgO	in etwa 0 – 2
CaO	in etwa 1 – 4
BaO	in etwa 0 – 2
Tb ₂ O ₃	in etwa 0 – 3
Me(IV)O ₂	in etwa 0,5 – 3

5

wobei die angegebene Menge Me(IV)O₂ aus in etwa 0 – 1 Gew.% CeO₂
und in etwa 0 – 2,5 Gew.% SnO₂ gebildet ist.

5. Opaleszierende Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Glaskeramik folgende Komponenten enthält:

Komponente	Gew.-%
SiO ₂	in etwa 57 – 59
Al ₂ O ₃	in etwa 14 – 15
B ₂ O ₃	in etwa 0 – 1
P ₂ O ₅	in etwa 2 – 2,5
Li ₂ O	in etwa 0 – 1

Na ₂ O	in etwa 9 – 11
K ₂ O	in etwa 9 – 11
CaO	in etwa 2 – 3
Tb ₂ O ₃	in etwa 0 – 2,5
SnO ₂	in etwa 1 – 2
CeO ₂	in etwa 0,1 – 0,5

- 5 6. Opaleszierende Glaskeramik nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass zur Erzielung einer fluoreszierender Eigenschaft CeO₂ und/oder Tb₂O₃ einge-
schmolzen ist.
- 10 7. Opaleszierende Glaskeramik nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass die Glaskeramik einen Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK) im Bereich von
9,0 – 13,5 x 10⁻⁶/K aufweist.
- 15 8. Verfahren zur Herstellung einer opaleszierenden Glaskeramik nach einem der Ansprü-
che 1 bis 7, insbesondere einer opaleszierenden Glaskeramik als Dentalmaterial oder
als Zusatz zu oder Bestandteil von Dentalmaterial, umfassend zumindest die Kompo-
nenten SiO₂, Al₂O₃, P₂O₅, Na₂O, K₂O, CaO sowie Me(IV)O₂,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass das Verfahren folgende Verfahrensschritte aufweist
- Einwaage und Mischen der Komponenten mit einem Mischungsver-
hältnis gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6;
 - Schmelzen des Gemenges in einem Ofen;
 - Abschrecken der aus dem Ofen heraustretenden Schmelze in einem
Wasserbad und anschließendes Trocknen;
 - Mahlen der so erhaltenen Fritte in einer Mühle;
 - Tempern der Fritte;
- 20
- 25

- Abfüllen der Fritte nach Trocknung in eine Mühle und Mahlen der Fritte;
- Sieben der gemahlene Fritte durch ein Sieb, wobei der Siebdurchgang das Endprodukt bildet.

5

9. Verfahren nach Anspruch 8,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

dass das Tempem der Fritte in folgender Weise durchgeführt wird:

10

- Aufschichten der gemahlene Fritte auf quarzbeschichtete Schamottplatten,
- Einstellen dieser Platten in einen auf ca. 960 °C aufgeheizten Ofen wie Elektroofen,
- Entnahme der Platten aus dem Ofen nach ca. 40 Minuten,
- Abschrecken der zusammengeschmolzenen Frittekuchen in einem Wasserbad.

15

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

20

dass die Komponenten in einem Röhrenradmischer gemischt werden

11. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 8 bis 10,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

dass das Gemenge in einem vorzugsweise gasbeheizten Tropfiegelofen geschmolzen wird.

25

12. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 8 bis 11,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

dass die Fritte nach Trocknung in eine Kugelmühle abgefüllt und mit etwa 10000 Umdrehungen gemahlen wird.

30

13. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 8 bis 12,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

dass die gemahlene Fritte vorzugsweise durch ein Sieb mit einer Maschenweite M im

5 Bereich von $80 \mu\text{m} \leq M \leq 120 \mu\text{m}$ vorzugsweise $M = 100 \mu\text{m}$ gesiebt wird.

14. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 8 bis 13,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

dass das Zusammensintern durch Erwärmen des Granulats auf 870 bis 970 °C bewirkt
10 wird.

15. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

dass der Wärmeausdehnungskoeffizient durch den K_2O -Gehalt eingestellt wird.

15

16. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

dass die Brenntemperatur der opaleszierenden Glaskeramik über Anteile von B_2O_3 ,
 Li_2O und Na_2O gesteuert wird und vorzugsweise im Bereich von 870 bis 970 °C liegt.

20

17. Verwendung der opaleszierenden Glaskeramik nach zumindest einem der vorherge-
henden Ansprüche als Dentalmaterial oder als Zusatz zu oder Bestandteil von Den-
talmaterial.

25

18. Verwendung nach Anspruch 17, wobei das opaleszierende Glas Bestandteil von Inlays,
Onlays, Brücken oder Krönen ist.

5 Zusammenfassung

Opaleszierende Glaskeramik

10

15

20

Die Erfindung bezieht sich auf eine opaleszierende Glaskeramik, insbesondere eine opaleszierende Glaskeramik als Dentalmaterial oder als Zusatz zu oder Bestandteil von Dentalmaterial, umfassend zumindest die Komponenten SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 , Na_2O , K_2O , CaO sowie Me(IV)O_2 . Um eine verbesserte Opaleszenz bei gleichzeitig verbesserter Transparenz sowie eine auf andere Materialien abgestimmte Brenntemperatur und Wärmedehnung sowie Fluoreszenz zu erreichen ist vorgesehen, dass die opaleszierende Keramik ZrO_2 und TiO_2 frei oder im Wesentlichen von ZrO_2 und TiO_2 frei ist, dass die Glaskeramik einen Me(II)O -Gehalt von weniger als in etwa 4 Gew.-% aufweist und dass der Me(IV)O_2 -Gehalt in etwa 0,5 bis 3 Gew.-% beträgt. Ferner wird ein Verfahren zur Herstellung der opaleszierenden Glaskeramik vorgeschlagen. Die Glaskeramik kann als Dentalmaterial oder als Zusatz zu oder Bestandteil von Dentalmaterial verwendet werden.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.